

Fluorochemical adhesive material and layered product obtained with the same

Publication number: CN1384861 (A)

Publication date: 2002-12-11

Inventor(s): SHIGEHITO SAGISAKA [JP]; TAKEKO KATO [JP]; TAKESHI INABA [JP] +

Applicant(s): DAIKIN IND LTD [JP] +

Classification:









- international: B29C47/06; B32B1/02; B32B1/08; B32B27/08; B32B27/34; B32B7/12; C09J127/12; C09J127/18; B29C47/06; B32B1/00; B32B27/08; B32B27/34; B32B7/12; C09J127/00; (IPC1-7): C09J127/12

- European: B29C47/06; B32B1/02; B32B1/08; B32B27/08; B32B27/34; B32B7/12; C09J127/12; C09J127/18

Application number: CN200008015080 20000908

Priority number(s): JP19990254208 19990908

Also published as:

 CN1183219 (C)
 EP1245657 (A1)
 EP1245657 (B1)
 US6740375 (B1)
 JP4590812 (B2)
 WO0118142 (A1)
 DE60031797 (T2)
 AT344805 (T)

<< less

Abstract not available for CN 1384861 (A)

Abstract of corresponding document: EP 1245657 (A1)

A fluorine-containing adhesive material comprising a fluorine-containing ethylenic polymer having a carbonate group and/or a carboxylic acid halide group at a chain end or a side chain of the polymer, wherein a total of a number of the carbonate groups and/or carboxylic acid halide groups is at less than 150 per 1 x 10⁶ main chain carbon atoms, can directly impart the firm adhesibility to a substrate such as a metal, a glass or a resin while maintaining excellent properties such as chemical resistance, solvent resistance, weatherability and soil releasability possessed by a fluorine-containing polymer.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00815080. X

[43] 公开日 2002 年 12 月 11 日

[11] 公开号 CN 1384861A

[22] 申请日 2000.9.8 [21] 申请号 00815080. X

[30] 优先权

[32] 1999.9.8 [33] JP [31] 254208/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/06126 2000.9.8

[87] 国际公布 WO01/18142 日 2001.3.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.28

[71] 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 坂重仁 加藤丈人 稻叶刚志

荒濑琢也

清水哲男

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 4 页 说明书 37 页 附图 0 页

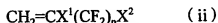
[54] 发明名称 含氟粘合性材料以及使用它的叠层体

[57] 摘要

一种含氟粘合性材料,它是由在聚合物链末端或侧链上具有碳酸酯基和/或酰卤基、碳酸酯基与酰卤基的合计个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个的含氟乙烯性聚合物构成。该含氟粘合性材料可照样维持氟聚合物所具有的优良的耐药品性、耐溶剂性、耐候性、防污性等特性,还可赋予对金属、玻璃或树脂等基材的直接牢固的粘合性。

1. 一种含氟粘合性材料，它是由在聚合物链末端或侧链上具有碳酸酯基和/或酰卤基、碳酸酯基与酰卤基的合计个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个的含氟乙烯性聚合物构成。
2. 一种含氟粘合性材料，它是由在聚合物链末端或侧链上具有碳酸酯基和/或酰卤基、碳酸酯基与酰卤基的合计个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个为不足 100 个的含氟乙烯性聚合物构成。
3. 权利要求 1 或 2 中所述的含氟粘合性材料，其中，在聚合物链末端或侧链上，相对于主链碳原子数 1×10^6 个，具有至少 10 个以上的碳酸酯基。
4. 权利要求 1~3 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，酰卤基的个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个至少在 10 个以上。
5. 权利要求 1~4 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，聚合物链末端上具有碳酸酯基和/或酰卤基。
6. 权利要求 1~5 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，含氟乙烯性聚合物的结晶熔点或玻璃化转变温度在 270°C 以下。
7. 权利要求 1~6 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，含氟乙烯性聚合物的结晶熔点或玻璃化转变温度在 230°C 以下。
8. 权利要求 1~5 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，含氟乙烯性聚合物的结晶熔点或玻璃化转变温度在 210°C 以下。
9. 权利要求 6~8 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，含氟乙烯性聚合物为由四氟乙烯与乙烯构成的共聚物。
10. 权利要求 6~8 任一项中所述的含氟粘合性材料，其特征在于，含氟乙烯性聚合物为由四氟乙烯与式 (i) 所示单体构成的共聚物：
- $$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}^f \quad (\text{i})$$
- 式中， R^f 为 CF_3 或 OR^f ， R^f 为碳原子数 1~5 的全氟烷基。
11. 权利要求 9 中所述的含氟粘合性材料，其中，具有碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物为由四氟乙烯 20~80 摩尔%、乙烯 10~60 摩尔%以及可与它们共聚的乙烯性单体 0~60 摩尔%构成的共聚物。
12. 权利要求 11 中所述的含氟粘合性材料，其中，可与四氟乙烯和乙烯共聚的乙烯性单体为选自六氟丙烯、一氟三氟乙烯、式 (ii) 所

示单体:



式中, X^1 为 H 或 F, X^2 为 H、F 或 Cl, n 为 1~10 的整数。

全氟(烷基乙烯基醚)类、丙烯中的至少 1 种。

- 5 13. 一种叠层体, 它是由 (A) 由权利要求 1~12 任一项中所述的含氟粘合性材料构成的层、与 (B) 由具有与碳酸酯基和/或酰卤基显示出亲合性或反应性的官能团的有机材料构成的层组成的。

14. 权利要求 13 中所述的叠层体, 其中, 层 (B) 由在分子链中具有选自羰基、羧基、羧酸盐基、酯基、羧酸酯基、氨基、酰胺基、酰
10 亚胺基、巯基、硫羧酸酯基、磷酸基、磷酸盐类、磷酸酯基、环氧基中至少 1 种官能团的聚合物材料构成。

15. 权利要求 13 或 14 中所述的叠层体, 其中, 层 (B) 由结晶熔点或玻璃化转变温度在 270℃ 以下的热塑性树脂构成。

16. 权利要求 15 中所述的叠层体, 其中, 层 (B) 由结晶熔点或玻
15 璃化转变温度在 230℃ 以下的热塑性树脂构成。

17. 权利要求 13 或 14 任一项中所述的叠层体, 其中, 层 (B) 由选自聚酰胺类、聚酯类、聚碳酸酯类、聚氯乙烯类、聚丙烯酸类、聚醋酸乙烯酯类、聚烯烃类、聚乙烯醇类、乙烯-乙烯醇共聚物类中的
20 聚合物材料构成。

18. 一种多层管或多层软管, 它是将权利要求 13~17 中任一种叠层体成型而成。

19. 一种多层薄膜或多层片材, 它是将权利要求 13~17 中任一种叠层体成型而成。

20. 一种油箱, 它是将权利要求 13~17 中任一种叠层体成型而成。

- 25 21. 一种瓶子, 它是将权利要求 13~17 中任一种叠层体成型而成。

22. 一种燃料配管用多层管或燃料配管用多层软管, 它是将由 (A) 由权利要求 1~12 任一项中所述的含氟粘合性材料构成的层、与 (B) 由具有与碳酸酯基和/或酰卤基显示出亲合性或反应性的官能团的有机材料聚酰胺类构成的层组成的叠层体成型而成。

- 30 23. 一种燃料箱, 它是将由 (A) 由权利要求 1~12 任一项中所述的含氟粘合性材料构成的层、与 (B) 由乙烯聚合物构成的层组成的叠层体成型而成。

24. 一种药液瓶, 它是将由 (A) 由权利要求 1~12 任一项中所述的含氟粘合性材料构成的层、与 (B) 由乙烯聚合物构成的层组成的叠层体成型而成。

25. 一种成型制品的制造方法, 其特征在于, 在制造权利要求 18~
5 24 中所述的成型制品的方法中, 将由具有碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物构成的含氟粘合性材料 (A) 与由具有与碳酸酯基和/或酰卤基显示出亲合性或反应性的官能团的有机材料 (B), 在超过各自结晶熔点或玻璃化转变温度的温度下, 采用同时熔融挤出法进行成型。

26. 权利要求 25 中所述的制造方法, 其特征在于, 将结晶熔点或
10 玻璃化转变温度在 270℃ 以下的含氟乙烯性聚合物构成的含氟粘合性材料 (A) 与结晶熔点或玻璃化转变温度在 270℃ 以下的热塑性树脂构成的有机材料 (B), 在超过各自结晶熔点或玻璃化转变温度且在 350℃ 以下的温度下, 采用同时熔融挤出法进行成型。

27. 权利要求 25 中所述的制造方法, 其特征在于, 将结晶熔点或
15 玻璃化转变温度在 230℃ 以下的含氟乙烯性聚合物构成的含氟粘合性材料 (A) 与结晶熔点或玻璃化转变温度在 230℃ 以下的热塑性树脂构成的有机材料 (B), 在超过各自结晶熔点或玻璃化转变温度且在 350℃ 以下的温度下, 采用同时熔融挤出法进行成型。

28. 权利要求 27 中所述的制造方法, 其中, 成型温度在 300℃ 以
20 下。

29. 一种叠层体, 它是由 (A) 由权利要求 1~12 任一项中所述的含氟粘合性材料构成的层、与 (C) 由无机材料构成的层组成。

30. 权利要求 29 中所述的叠层体, 其中, 层 (C) 的无机材料为金属系材料。

25 31. 权利要求 29 中所述的叠层体, 其中, 层 (C) 的无机材料为玻璃系材料。

32. 一种 3 层以上结构的叠层体, 其中, 在权利要求 13 或 29 中所述的叠层体中, 进一步在含氟粘合性材料构成的层 (A) 那一侧叠层上由不含碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物构成的层 (D)。

30 33. 一种燃料配管用多层管或燃料配管用多层软管, 它是将 3 层以上结构的叠层体成型而成, 其中, 所说的 3 层以上结构的叠层体是在权利要求 22 中所述的叠层体中, 进一步在含氟粘合性材料构成的层

(A)那一侧叠层上由不含碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物构成的层(D)。

34. 一种燃料配管用多层管或燃料配管用多层软管,它是将3层以上结构的叠层体成型而成,其中,所说的3层以上结构的叠层体是在
5 权利要求22中所述的叠层体中,进一步在含氟粘合性材料构成的层(A)那一侧叠层上具有导电性的含氟乙烯性聚合物构成的层(E)。

35. 一种燃料配管用多层管或燃料配管用多层软管,它是将4层以上结构的叠层体成型而成,其中,所说4层以上结构的叠层体是在权利要求33中所述的叠层体中,进一步在含氟乙烯性聚合物构成的层
10 (D)那一侧叠层上具有导电性的含氟乙烯性聚合物构成的层(E)。

36. 一种燃料配管用多层管或燃料配管用多层软管,它是将3层以上结构的叠层体成型而成,其中,所说的3层以上结构的叠层体是在权利要求22、33~35任一项中所述的叠层体中,进一步在聚酰胺类构成的层(B)那一侧叠层上保护层(F)。

含氟粘合性材料以及使用它的叠层体

5

发明领域

本发明涉及一种可与各种合成树脂等有机材料或金属、玻璃等无机材料等多种材料牢固粘合的含氟粘合性材料。进一步涉及使用含氟粘合性材料的叠层体、成型制品以及用于获得该成型制品的制造方法。

相关技术

10 过去，含氟聚合物由于其具有优良的耐热性、耐药品性、耐候性、表面特性（低摩擦性等）、电绝缘性，而被用于各种用途中。特别是在耐溶剂性方面，含氟聚合物不溶于大部分溶剂，而且对溶剂的浸透和渗透也具有很高的耐受性，因此被广泛地用于燃料、涂料或药液的输送管或管的内衬。

15 另一方面，一般来说，含氟聚合物的机械强度和尺寸稳定性不足，而且价格昂贵。

因此，为了最大限度地发挥含氟聚合物的优点，并使其缺点为最小，正在进行各种有关含氟聚合物与其他有机材料或无机材料的粘合、叠层化等复合化的研究。

20 但是，一般很难使含氟聚合物与其他材料直接粘合，即使试图采用热熔融等方法进行粘合，粘接强度也不够充分，即使获得一定程度的粘接力时，粘接力也往往容易不均匀，从而使粘合可靠性不充分。

作为使含氟聚合物与其他材料粘合的方法，主要研究的有以下几种：

25 1. 采用喷砂处理等方法，使一种或两种材料制成的成型品的表面物理粗糙化的方法、

2. 对含氟聚合物制得的成型品进行钠蚀刻、等离子体处理、光化学处理等表面处理的方法、

3. 用粘合剂粘合的方法、

30 上述第1、第2方法需要处理工序，而且工序复杂，生产性差。另外，材料的种类和成型制品的形状受到限定，获得的叠层体的外观也容易出现問題（着色和划伤）。进一步地，即使进行这些处理，也看不到

粘接力显著提高。

关于上述第 3 方法中的粘合剂也进行了各种研究。但由于一般所使用的烃系粘合剂的粘接力不足,而且使用这种粘合剂的叠层体中,粘合剂层的耐热性、耐药品性、耐水性不足,因此,粘接力随着温度变化或环境变化而得不到维持,从而导致缺乏可靠性,而且,很难向叠层体赋予含氟聚合物所具有的上述优良特性。

另一方面,目前正在进行关于将那些具有官能团的含氟聚合物组成的粘合剂或粘合剂组合物用于粘合的研究。

例如,有关于在粘合剂中使用诸如马来酸酐或乙烯基三甲氧基硅烷等具有羧基、羧酸酐残基、环氧基、水解性甲硅烷基的烃系单体接枝聚合到含氟聚合物中而形成的含氟聚合物的报导(例如特开平 7-18035 号、特开平 7-25952 号、特开平 7-25954 号、特开平 7-173230 号、特开平 7-173446 号、特开平 7-173447 号等公报)、关于将含有羟烷基乙烯基醚等官能团的烃系单体与四氟乙烯或一氟三氟乙烯共聚而获得的含氟共聚物与异氰酸酯系固化剂所组成的粘合性组合物用于氟乙烯与经电晕放电处理的 ETFE(乙烯/四氟乙烯聚合物)的粘合剂中的报导(例如特开平 7-228848 号公报)。

这些使用含烃系官能团的单体接枝聚合或共聚而成的含氟聚合物的粘合剂或粘合剂组合物,其本身的耐热性没有得到充分改良,在高温下使用时引起分解和起泡等,使粘接强度降低,并发生剥离和着色。另外,在使用上述特开平 7-228848 号公报中记载的粘合剂组合物时,氟树脂(ETFE)必须预先进行电晕放电处理,不经济。

而且,有报导称,将含羧酸或其衍生物的全氟乙烯基醚化合物与含氟单体共聚,将获得的具有官能团的含氟聚合物用于粘合剂或粘合剂组合物中。美国专利 No. 4,916,020 号说明书中公开的是,使具有羧酸基或其衍生物的全氟乙烯基醚与四氟乙烯等共聚合成具有官能团的含氟聚合物,和使用该含氟聚合物的叠层体。

但是,该叠层体是具有羧酸基等的上述含氟聚合物通过环氧树脂或聚氨酯树脂等粘合性树脂与金属或其它材料叠层而成的叠层体,而不是与金属、玻璃或其它树脂直接粘合,所以在使用时,存在着环氧树脂或聚氨酯树脂等的耐热性、耐药品性、耐溶剂性的问题。而且,该报导中并没有明确地描述使含氟聚合物直接粘合到金属、玻璃或其

它树脂上的方法。

发明概要

本发明的目的在于，解决上述以往的问题，提供一种维持含氟聚合物所具有的优良的耐药品性、耐溶剂性、耐候性、防污性和非粘性等特性不变的同时，还赋予与金属、玻璃或树脂等材料直接的牢固粘接力。进一步地，本发明的目的还在于，提供一种特别是采用加热熔融粘合的方法能够与上述材料牢固粘合的含氟粘合性材料以及由其构成的叠层体。

本发明的含氟粘合性材料是由在聚合物链末端或侧链上具有个数处于一定范围内的碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物构成。本发明者们发现，通过向含氟乙烯性聚合物中引入碳酸酯基或酰卤基，即使不进行氟树脂在粘合时通常进行的那些表面处理或被覆粘合性树脂（底涂层等）的处理等，含氟粘合性材料也能显示出对合成树脂、金属、玻璃或其它材料的惊人的强力粘接力。

进一步地，本发明者们还发现，通过将含氟乙烯性聚合物的碳酸酯基与酰卤基的合计个数限定在一定范围内，可以将碳酸酯基或酰卤基伴随粘合操作而发生化学变化所引起的气体的发生抑制在最小限度，由此可以提高粘接力。

另外，本发明者们还发现，通过选择特定的含氟乙烯性聚合物和配伍材料以及特定的成型条件，可以获得保持牢固粘接力的叠层体及使用该叠层体的成型制品。

发明的详细说明

本发明的含氟粘合性材料是由在聚合物链末端或侧链上具有碳酸酯基和/或酰卤基的含氟乙烯性聚合物构成，当具有碳酸酯基时，该碳酸酯基的个数相对于含氟乙烯性聚合物的主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个，当具有酰卤基时，该酰卤基的个数相对于含氟乙烯性聚合物的主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个，当具有碳酸酯基和酰卤基二者时，这些基团的合计个数相对于含氟乙烯性聚合物的主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个。本发明中，单独为酰卤基时，其个数相对于含氟乙烯性聚合物的主链碳原子数 1×10^6 个可以不足 100 个。另外，在以下说明中，将碳酸酯基和/或酰卤基统称为“含羰基官能团”。

本发明的含氟粘合性材料是由在聚合物链末端或侧链上具有含羰基官能团、且该含羰基官能团的个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个的含氟乙烯性聚合物构成。含羰基官能团的个数在 150 个以上时，含氟粘合性材料显示出充分的粘接力，而不足 150 个时，可以抑制由于碳酸酯基或酰卤基伴随粘合操作而发生化学变化所引起的气体，从而可以提高粘接力，抑制粘接力的不均匀。另外，通过使含羰基官能团的个数不足 150 个，可以提高含氟粘合性材料的耐热性和耐药品性。

另外，本发明的含氟乙烯性聚合物中的含羰基官能团的个数，由于被粘合的材料种类、形状、粘合目的、用途、必要的粘接力、含氟粘合性材料的形态和粘合方法等的不同，可以在不足 150 个的范围内适宜地进行选择，但优选含羰基官能团的个数相对于碳原子数 1×10^6 个为不足 100 个，更优选不足 80 个，特别优选不足 50 个。含羰基官能团的下限为 10 个，优选为 20 个，例如可以是 30 个。

含氟粘合性材料不仅显示出良好的初期粘接力，而且对于温度变化（在低温或高温下使用等）、对水、药品或溶剂的浸透等也显示出良好的耐久性。

本发明的含氟乙烯性聚合物中的碳酸酯基，一般是具有 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ 键的基团，其具体结构为 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$ 基团[R 为氢原子、有机基团（例如 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基（特别是 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 烷基）、具有醚键的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 烷基等）或 I、II、VII 族元素]。碳酸酯基的例子优选可以举出 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等。

本发明的含氟乙烯性聚合物中的酰卤基，其具体结构为 $-\text{COY}[\text{Y}$ 为卤素]，可以举出 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ 等。

另外，本发明含氟乙烯性聚合物中的含羰基官能团的含量可以用红外吸收光谱分析进行测定并计算出来。这些具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物所构成的含氟粘合性材料，其本身可以维持含氟聚合物所具有的耐药品性、耐溶剂性、耐候性、防污性、非粘着性等优良特性，能够使含氟聚合物所具有的优良特征不降低地赋予粘合后的叠层体。从耐药品性、耐溶剂性的观点考虑，本发明的含氟乙烯性聚合物优选不溶于涂料、粘合剂等领域中使用的酯类、酮类等通用的溶剂

(特别是非氟溶剂)。另外,本发明中所说的“不溶于溶剂”是指即使在氟树脂熔点以下且在溶剂沸点以下的一般所使用的温度条件(例如 0~100℃,特别是 20℃)下,使氟树脂与溶剂接触并放置足够长的时间(例如 1 小时~1 天,特别是 24 小时)时,也可以目视观察到氟树脂不溶解部分的这样一种状况。

本发明的含氟乙烯性聚合物中,含羰基官能团键合到聚合物链的末端或侧链上。

更具体地,可以由以下(1)~(3)任一种构成:

(1)在聚合物链的末端或侧链上只具有碳酸酯基、相对于主链碳原子数 1×10^6 个不足 150 个的含氟乙烯性聚合物,

(2)在聚合物链的末端或侧链上只具有酰卤基、相对于主链碳原子数 1×10^6 个不足 150 个的含氟乙烯性聚合物,

(3)具有碳酸酯基和酰卤基二者,这些官能团的合计个数相对于主链碳原子数 1×10^6 个为不足 150 个的含氟乙烯性聚合物。

但更优选采用(1)或(3)的具体例。碳酸酯基由于在常温(20℃)至成型温度的温度范围内极其稳定,故采用(1)的具体例时,具有颗粒操作容易的优点。另外,由于碳酸酯基与酰卤基的反应速度与反应的难易程度大不相同,故采用具有两种反应基的(3)的具体例时,粘合反应条件的范围宽,粘接强度也提高。

在聚合物链的末端具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物是指在聚合物链的一端或两端具有含羰基官能团的聚合物。另一方面,侧链具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物是指具有含碳酸酯基和/或酰卤基的乙烯性单体与其以外的含氟乙烯性单体的共聚物结构者。1 个聚合物链的末端和侧链上也可以都具有含羰基官能团。

其中,聚合物链末端具有含羰基官能团的粘合性材料,由于不使耐热性、机械特性、耐药品性显著降低,或者由于在生产性、成本方面是有利的,因此是优选的。

而且,本发明中所使用的在聚合物链的末端具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物,严密地说,不仅可以是由 1 个聚合物链的一端或两端具有含羰基官能团的聚合物构成,而且也可以是聚合物链一端或两端具有含羰基官能团的聚合物与不含含羰基官能团的聚合物链的混合物。

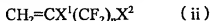
总之,即使含氟乙烯性聚合物中存在不含含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物,只要相对于总的(即,含有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物与不含含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物的合计量)主链碳原子数 1×10^6 个,具有不足 150 个、优选不足 100 个、更优选不足 80 个、特别优选不足 50 个的含羰基官能团的聚合物,就不会破坏与各种材料的粘合性。

本发明的含氟乙烯性聚合物的种类和结构可根据目的、用途、使用等方法进行适宜的选择,其中,优选其结晶熔点或玻璃化转变温度在 270℃ 以下的,特别是当采用加热熔融粘合加工进行叠层化时,可以最大限度地发挥出含羰基官能团与其它材料的粘合性,从而能够赋予与基材的直接牢固的粘接力。另外,优选的是,当结晶熔点或玻璃化转变温度在 230℃ 以下、更优选在 210℃ 以下、例如 200℃ 以下时,可与耐热性较差的有机材料进行叠层。

还有,本发明中所说的“结晶熔点”和“玻璃化转变温度”,当被检测的聚合物为结晶性的并在后述的 DSC 测定中检测出结晶熔点时,是指结晶熔点,而在 DSC 测定中未检测出结晶熔点时,是指玻璃化转变温度。

含氟乙烯性聚合物是一种具有至少由 1 种含氟乙烯性单体衍生而来的重复单元的聚合物(均聚物或共聚物)。

含氟乙烯性单体为至少具有 1 个氟原子的烯烃性不饱和单体,具体为四氟乙烯、偏氟乙烯、一氯三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯、式(ii)所示单体:



[式中, X^1 为 H 或 F, X^2 为 H、F 或 Cl, n 为 1~10 的整数。]

以及全氟(烷基乙烯基醚)类等。

另外,本发明的含氟乙烯性聚合物也可以是具有上述含氟乙烯性单体单元和无氟的乙烯性单体单元的共聚物。

含氟乙烯性单体和无氟的乙烯性单体的用量比可以是 10~100 摩尔% (例如 30~100 摩尔%) 和 0~90 摩尔% (例如 0~70 摩尔%)。

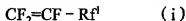
为了不使耐热性和耐药品性等性能降低,无氟的乙烯性单体优选从碳原子数 5 以下的乙烯性单体中选择。具体地可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、氟乙烯、偏氟乙烯等。

其中,在耐热性、耐药品性方面,优选以四氟乙烯单元作为必要成分的含氟乙烯性聚合物,在成型加工性方面,优选以偏氟乙烯单元作为必要成分的含氟乙烯性聚合物。

本发明的含氟乙烯性聚合物中,可通过选择含氟乙烯性单体的种类、组合、组成比等来调整聚合物的结晶熔点或玻璃化转变温度,进而能够形成树脂状或弹性体材料中的任一种。可根据粘合的目的或用途、叠层体的目的或用途,适宜地选择含氟乙烯性聚合物的性状。

作为含氟乙烯性聚合物的优选的具体例子,可以举出:

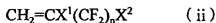
- (I) 含有四氟乙烯单元和乙烯单元的共聚物、
- 10 (II) 含有偏氟乙烯单元的聚合物、以及
- (III) 含有四氟乙烯单元和式(i)所示单体单元的共聚物:



[式中, Rf^1 为 CF_3 或 ORf^2 (Rf^2 为碳原子数 1~5 的全氟烷基。)]。

作为含有四氟乙烯单元和乙烯单元的共聚物(I),可以举出这样
15 一种具有含羰基官能团的共聚物,其中,相对于除了具有含羰基官能团的单体(侧链具有含羰基官能团时)以外的全部单体而言,四氟乙烯单元为 20~90 摩尔%(例如 20~60 摩尔%),乙烯单元为 10~80 摩尔%(例如 20~60 摩尔%),以及可与它们共聚的单体单元为 0~70 摩尔%。

20 作为可共聚的单体,可以举出六氟丙烯、一氯三氟乙烯、式(ii)所示单体:



[式中, X^1 为 H 或 F, X^2 为 H、F 或 Cl, n 为 1~10 的整数。]

25 全氟(烷基乙烯基醚)类以及丙烯等,通常使用它们中的 1 种或 2 种以上。

这些所举例的具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物,在耐热性、耐药品性、耐候性、电绝缘性和非粘性等性能优良的方面是特别优选的。

其中,以下的共聚物在能够维持四氟乙烯/乙烯共聚物的优良性能、
30 熔点较低、与其他材料的粘性优良等方面是优选的:

(I-1) 由四氟乙烯单元 62~80 摩尔%、乙烯单元 20~38 摩尔%、其他单体单元 0~10 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物。

(I-2) 由四氟乙烯单元 20~80 摩尔%、乙烯单元 10~80 摩尔%、六氟丙烯单元 0~30 摩尔%、其他单体单元 0~10 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物。

作为含有偏氟乙烯单元的聚合物(II)，相对于除了具有含羰基官能团的单体(侧链具有含羰基官能团时)以外的全部单体而言，优选的例子是由偏氟乙烯单元 10~100 摩尔%、四氟乙烯单元 0~80 摩尔%以及六氟丙烯或一氟三氟乙烯中至少一种单元 0~30 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物。

更具体地，优选可以举出以下聚合物：

10 (II-1) 具有含羰基官能团的聚偏氟乙烯(PVdF)

(II-2) 由偏氟乙烯单元 30~99 摩尔%、四氟乙烯单元 1~70 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物

15 (II-3) 由偏氟乙烯单元 60~90 摩尔%、四氟乙烯单元 0~30 摩尔%、一氟三氟乙烯单元 1~20 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物

(II-4) 由偏氟乙烯单元 60~99 摩尔%、四氟乙烯单元 0~30 摩尔%、六氟丙烯单元 1~10 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物

20 (II-5) 由偏氟乙烯单元 15~60 摩尔%、四氟乙烯单元 35~80 摩尔%、六氟丙烯单元 5~30 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物等。

含有偏氟乙烯单元的具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物(II)，其耐候性等性能优良，进而由于可在低温下进行成型加工，故可与耐热性不那么好的有机材料等进行叠层。

作为聚合物(III)，为以下共聚物：

25 (III-1) 由四氟乙烯单元 65~95 摩尔%、优选 75~95 摩尔%、六氟丙烯单元 5~35 摩尔%、优选 5~25 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物。

30 (III-2) 由四氟乙烯单元 70~97 摩尔%、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}}$ (R^{f} 为碳原子数 1~5 的全氟烷基)单元 3~30 摩尔%构成的具有含羰基官能团的共聚物。

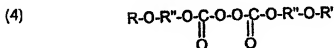
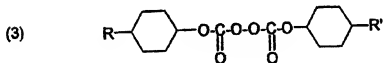
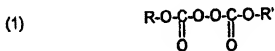
(III-3) 为由四氟乙烯单元、六氟丙烯单元、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}}$ (R^{f} 与上述定义相同)单元构成的具有含羰基官能团的共聚物，其中，六氟

丙烯单元和 $\text{CF}_2=\text{CFOR}^f$ 单元的合计量为 5~30 摩尔% 的共聚物等。

这些也是所谓的全氟系共聚物，在含氟聚合物中，其耐热性、耐药品性、疏水性、非粘着性、电绝缘性等性能也最好。

本发明的含氟乙烯性聚合物可通过将具有含羰基官能团或其衍生
5 物的乙烯性单体与符合目的组成的含氟聚合物的含氟乙烯性单体和/或
非氟乙烯性单体共聚来获得。另一方面是为了获得聚合物分子末端具
有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物，可以采用各种方法，其中，在
经济性方面和耐热性、耐药品性等品质方面，优选采用将过氧化碳酸
酯系过氧化物用作聚合引发剂的方法。

10 作为用于导入末端含羰基官能团的过氧化碳酸酯，优选使用下述
式 (1) - (4) 所示的化合物：



[式中，R 和 R' 为碳原子数 1~15 的直链状或支链状的一价饱和烃基、或者末端含有烷氧基的碳原子数 1~15 的直链状或支链状的一价
15 饱和烃基，R'' 为碳原子数 1~15 的直链状或支链状的二价饱和和
或者末端含有烷氧基的碳原子数 1~15 的直链状或支链状的二价饱和

烃基。]。

特别优选过氧化二碳酸二正丙酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯等。

- 5 过氧化碳酸酯的用量根据目的聚合物的种类(组成等)、分子量、聚合条件、所使用的过氧化碳酸酯的种类而不同,相对于聚合获得的聚合物100重量份而言,优选为0.05~20重量份,特别优选为0.1~10重量份。

- 10 作为聚合方法,工业上优选采用悬浮聚合,其中,使用含氟系溶剂,将过氧化碳酸酯用作聚合引发剂,在水性介质中进行,但也可以采用其他的聚合方法,例如溶液聚合、乳液聚合、本体聚合等。

- 悬浮聚合中,除了水以外,可以使用含氟系溶剂。作为悬浮聚合中所使用的氟系溶剂,可以使用氢氟烷烃类(例如 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$)、氯氟烷烃类(例如 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$)、全氟烷烃类(例如全氟环丁烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) , 其中优选全氟烷烃类。氟系溶剂的用量,从聚合时的悬浮稳定性、经济性方面考虑,优选为水的10~100重量%。

聚合温度没有特别的限定,可以为0~100℃。

- 20 聚合压力可根据所使用的溶剂的种类、用量以及蒸气压、聚合温度等其他聚合条件来适宜地确定,通常可以为0~100 kgf/cm²G。

在制造本发明的含氟乙烯性聚合物时,为了调节分子量,可以使用通常的链转移剂,例如异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷等烃类;甲醇、乙醇等醇类;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯甲烷等卤代烃类。

- 25 末端的碳酸酯基的含量,可通过调节聚合条件来控制。特别是可通过用作聚合引发剂的过氧化碳酸酯的用量、链转移剂的用量、聚合温度等来控制。

- 30 为了获得聚合物分子末端具有酰卤基的含氟乙烯性聚合物,可采用各种方法,例如,可通过加热分解上述那些末端具有碳酸酯基的含氟乙烯性聚合物的碳酸酯基(脱碳酸)来获得。

加热温度根据碳酸酯基的种类、含氟乙烯性聚合物的种类而不同,希望将聚合物本身加热到270℃以上,优选280℃以上,特别优选300

℃以上。加热温度的上限优选处于含氟乙烯性聚合物的碳酸酯基以外的部位的热分解温度以下，具体为 400℃以下，特别优选为 350℃以下。

本发明的含氟乙烯性聚合物，为了不破坏其本身所具有的粘合性、耐热性和耐药品性等，优选单独用于粘合性材料中，但可根据目的和用途，在不破坏其性能的范围内配合无机粉末、玻璃纤维、碳纤维、金属氧化物、或者碳等各种填充剂。另外，除了填充剂以外，还可以混合颜料、紫外线吸收剂、其他任意的添加剂。除了添加剂以外，也可以配合其他的氟树脂或热塑性树脂、热固性树脂等树脂、合成橡胶等，由此可以达到改善机械特性、改善耐候性、赋予装饰性、抗静电、改善成型性等目的。

由含氟乙烯性聚合物构成的含氟粘合性材料，可以以粉末或颗粒、预先成型的薄膜或片材、成型品、或者水性分散体、有机溶剂分散体等各种形态来使用。

通过使这些被加工成各种形状的含氟粘合性材料与其他材料接触，并进行例如保持加热·加压状态等的操作，由此在含氟粘合性材料与其他材料之间形成良好的粘合状态。特别是通过使本发明的含氟粘合性材料以加热熔融状态与其他材料接触，可以获得牢固的粘接力。

本发明的含氟粘合性材料中，特别是能够熔融成型的材料，将其本身可被用作成型材料，可采用注射成型、挤出成型、吹胀成型、涂布、使用模具等的嵌件成型等以往公知的成型方法来制造成型品。另外，也可以采用共挤出成型直接制造薄膜、片材、管材、软管等形状的叠层体。另外，还可以先制造薄膜或片材，再将该薄膜或片材与其他材料进行叠层，从而制造叠层体。

以上列举的本发明的各种含氟粘合性材料，也可以用于粉末的表面处理或作为涂料使用。

例如，将本发明的含氟粘合性材料制成粉末或水性分散体、有机溶剂分散体，由此可以制成涂料用的组合物，利用含氟粘合性材料所具有的与各种材料的粘合性，可以用作含氟涂料用的底涂剂。

本发明中，上述含氟粘合性材料可被成型为含氟粘合性薄膜（以下也称为“粘合性薄膜”）。

从复合材料的开发、粘合作业的合理化、自动化、防止公害等观点考虑，热熔粘合剂得到发展，但一般的热熔粘合剂必须使用涂布机。

与此相反,薄膜状粘合剂不需要涂布机,放在基材上或夹在基材之间进行热压就可以粘合,工序简单,因此是有利的。另外,由于在基材的整个面上形成均匀的粘合层,因此可以获得均匀的粘接力而不会发生粘合不均,也可以用于没有相容性或相容性差的基材间的粘合。进
5 而还可以将其剪裁成各种形状来使用,作业损失少,作业环境良好,在成本上也是有利的。

本发明的粘合性薄膜具有上述的优点。

上述所示的含氟粘合性材料中,可以根据用途和目的、薄膜制造
10 工序、粘合方法,用各种含氟粘合性材料制造粘合性薄膜,但粘合性薄膜本身具有耐热性、耐药品性、机械特性、在叠层体使用温度下的非粘着性等;可高效率地进行以熔融成型等为代表的薄膜成型,在一
般的氟树脂中,具有在较低温度下的良好的成型性,可形成薄的且均匀的薄膜;再者,可采用各种热压合法在较低温度下熔融,牢固且干
净地粘合到各种基材上,由于以上这些理由,优选使用由上述共聚物
15 (I)、(II)或(III)构成的含氟粘合性材料、进而具体地优选使用
由上述(I-1)、(I-2)、(II-1)、(II-2)、(II-3)、(II-4)、(III-1)、
(III-2)、(III-3)构成的含氟粘合性材料进行熔融成型而获得的含氟
粘合性薄膜。

本发明的含氟粘合性薄膜的厚度可根据目的和用途来选择,没有
20 特别的限度,但一般为1~3000 μm ,优选为3~500 μm ,特别优选为
5~300 μm 。

过薄的薄膜需要特殊的制造方法,在进行粘合操作时,操作困难,
且容易引起皱褶或破损、外观不良,而且粘接强度、机械强度、耐药
品性、耐候性方面有时也不充分。过厚的薄膜在成本、粘合工序中的
25 作业性方面不利。

进一步地,本发明可以将(A-1)由上述含氟粘合性材料构成的层
与(D-1)由不具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物构成的层进行叠
层,制成含氟粘合性叠层薄膜(以下也称为“粘合性叠层薄膜”)。

即,一个表面由于具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物构成的
30 含氟粘合性材料而具有与其他基材的粘合性,另一表面为由普通含氟
聚合物构成的层,通过使含氟粘合性材料的面与基材接触,经过热压
合等操作使其粘合,由此可以将含氟聚合物的优良的耐药品性、耐溶

剂性、耐候性、耐污染性、非粘着性、低摩擦性、电特性等优良特性赋予基材或含基材的叠层体。

本发明的将(A-1)和(D-1)叠层而成的粘合性叠层薄膜中,含氟乙烯性聚合物(D-1)具体地可以选自聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)系共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯系共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯系共聚物(ETFE)、乙烯-一氟三氟乙烯系共聚物(ECTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、偏氟乙烯系共聚物等。在将(A-1)与(D-1)叠层时,或者使其与其他材料粘合时,为了维持并利用本发明的粘合性叠层薄膜的良好的成型性和粘合加工性,(D-1)优选选自结晶熔点或玻璃化转变温度在270℃以下的含氟乙烯性聚合物。由此可以将上述含氟聚合物的优良特性赋予基材或含基材的叠层物,是优选的。

本发明的由2层构成的粘合性叠层薄膜中,构成各层的材料可以根据目的、用途、加工方法等进行各种选择,优选粘合性、相容性的良好的组合。

具体地说,2层中具有粘合性的层(A-1)优选选自在组成类似于层(D-1)的含氟乙烯性聚合物中引入赋予粘合性的含羰基官能团的那些聚合物。

更具体地说,

i) 在不仅具有优良的耐热性、耐药品性、耐溶剂性、机械性质而且熔融成型加工性优良的方面,优选由(A-1)由上述共聚物(I)构成的含氟粘合性材料所形成的层与(D-1)由以四氟乙烯单元、乙烯单元为主要成分的共聚物所形成的层叠层而成的含氟粘合性叠层薄膜。

ii) 在耐候性、耐溶剂性、成型加工性优良的方面,优选由(A-1)由上述聚合物(II)构成的含氟粘合性材料所形成的层与(D-1)由选自PVdF、偏氟乙烯系共聚物中的至少1种聚合物所形成的层叠层而成的含氟粘合性叠层薄膜。

iii) 在耐热性、耐溶剂性、耐药品性、叠层体使用时的非粘着性以及疏水性特别优良的方面,优选由(A-1)由上述聚合物(III)构成的含氟粘合性材料所形成的层与(D-1)由四氟乙烯单元75~100摩尔%与式(i):



[式中, R^1 为 CF_3 或 OR^2 (R^2 为碳原子数 1~5 的全氟烷基。)], 所示单体单元 0~25 摩尔% 构成的聚合物所形成的层叠层而成的含氟粘合性叠层薄膜。

本发明的由 2 层构成的粘合性叠层薄膜的厚度, 可根据目的和用途进行选择, 没有特别的限定, 但 2 叠层计厚度为 5~5000 μm , 优选为 10~1000 μm , 特别优选为 12~500 μm 。

各层的厚度可以是粘合剂层 (A-1) 1~1000 μm 、含氟乙烯性聚合物层 (D-1) 4~4995 μm 左右, 优选为粘合剂层 (A-1) 3~500 μm 、含氟聚合物层 (D-1) 5~990 μm , 更优选为 (A-1) 5~200 μm 、(D-1) 10~490 μm 。

本发明中, 也可以在不破坏特性的范围内, 使粘合性薄膜和粘合性叠层薄膜中的至少 1 层含有适当的增强剂、填充剂、稳定剂、紫外线吸收剂、颜料和其它适宜的添加剂。通过添加这些添加剂, 也能够改善热稳定性、表面硬度、耐磨耗性、耐候性、带电性, 并提高其它特性。

本发明的粘合性薄膜可根据其中所使用的聚合物的种类和目的薄膜的形状, 采用热压法、挤出法、切削法、或者涂装粉末、水性或有机溶剂分散体等之后获得连续薄膜的方法等各种制造方法来获得。

例如, 本发明的具有含羰基官能团的含氟粘合性材料是那种即使在比较低的温度下也具有良好的熔融成型性的粘合性材料, 因此, 可采用压缩成型、挤出成型等方法, 从生产性和品质方面等理由考虑, 熔融挤出成型是特别优选的方法。

本发明的由 (A-1) 与 (D-1) 2 层构成的粘合性叠层薄膜的接合一体化, 可采用将 (A-1) 与 (D-1) 各自的成型薄膜重叠在一起并进行压缩成型的方法、或在一方成型薄膜上涂布另一方的方法、利用共挤出成型法在薄膜成型的同时完成接合一体化的方法等, 其中, 在生产性和品质方面, 优选多层共挤出成型法。

本发明的粘合性薄膜和粘合性叠层薄膜与其它材料的粘合, 是采用加热等进行热活化来完成, 更优选热熔融合。特别地, 本发明的含氟粘合性材料在热熔融合时可以显示出特别是与其它材料的牢固的粘接力。作为代表性的粘合方法, 有热辊法、热压法、高频加热法、真空压合法 (真空压制等)、空气压法等, 当其它材料为热塑性树脂

时,代表性的是例如共挤出法,可以根据其它材料的种类和形状、薄膜的形状和种类等适宜地进行选择。

- 本发明的粘合性薄膜和粘合性叠层薄膜,由如上所述的各种形状、大小、厚度等构成,由于对各种材料的优良的粘合性和含氟聚合物所具有的优良特性,可用于宽范围的用途中。可将其作用例如金属材料
- 5 的保护被膜材料,具体地说,适用于缠绕在化学装置配管上的防腐蚀胶带、缠绕在化学装置罐体底部的防腐蚀胶带,用于船甲板等的配管防腐蚀的胶带、其它配管用防腐蚀胶带、广告牌、农业用温室的屋顶或侧壁、外装饰材料、太阳能电池表面等要求耐候性的用途、以及耐
- 10 污染性优良的内装饰材料。进一步地,还可用于食品包装、药品包装等要求耐药品性的用途。

- 另外,还可以用于复印机、打印机等的固定辊和加压机、食品加工装置、炊事机器等要求非粘着性和低摩擦性的用途、印刷电路基板等要求电特性的用途、疏水玻璃等要求疏水性的用途、以及液晶显示
- 15 器等液晶相关材料以及汽车相关材料等。

进一步地,本发明还涉及一种将上述含氟粘合性材料所形成的层与其它材料所形成的层叠层而成的叠层体。

- 本发明的具有含羰基官能团的含氟粘合性材料(A),即使各种无机材料或有机材料等多种材料不进行上述的表面处理等,也可以直接
- 20 与它们良好地粘合,从而形成各种叠层体。

本发明的第1叠层体(以下也称为“叠层体1”)是由(A-2)由上述含氟粘合性材料所形成的层与(B-1)由层(A-2)与特别是具有与含羰基官能团显示出亲合性或反应性的官能团的有机材料所形成的层组成的叠层体。

- 25 叠层体1的厚度可以是10~10000 μm ,优选为15~4000 μm 。含氟粘合性材料的层(A-2)的厚度可以为1~2000 μm ,优选为3~1000 μm 。有机材料层(B-1)的厚度可以为5~9000 μm ,优选为10~3000 μm 。

- 即,本发明的含氟粘合性材料(A-2),由于所含有含羰基官能团的效果,对于含氟聚合物以外的有机材料也能赋予良好的粘合性,
- 30 其中,那些含有与(A-2)中的含羰基官能团具有反应性或亲合性的官能团的有机材料,在与(A-2)的粘接力方面是优选的。

本发明的叠层体1中的有机材料是合成树脂、合成橡胶、合成纤

维、合成皮革等合成高分子材料、天然橡胶、天然纤维、木材、纸类、皮革类等天然有机物、或者是它们的复合物。

其中，非氟系聚合物材料通过与含氟聚合物叠层来相互补充成为各欠缺的性能，从而可用于各种用途中，在这一点上是优选的。

- 5 非氟系聚合物可以举出例如聚酯、聚酰胺、聚苯硫醚、丙烯酸系聚合物、醋酸乙烯系聚合物、聚烯烃、氯乙烯系聚合物、聚碳酸酯、苯乙烯系聚合物、聚氨酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物（ABS）、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮（PEEK）、聚醚砜（PES）、聚砜、聚苯醚（PPO）、聚芳酰胺、聚缩醛、聚醚酰亚胺、硅树脂、环氧树脂、
10 酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯、纤维素衍生物等。

- 其中，①分子中含有与含羰基官能团具有反应性或亲合性的官能团的聚合物材料，在与本发明的含氟粘合性材料的粘合性方面是优选的。本发明中，与含羰基官能团具有反应性的官能团，是指采用后述成型条件时，在成型时能够与碳酸酯基和/或酰卤基发生反应并形成化学键
15 的官能团。另外，与含羰基官能团具有亲合性的官能团是指能够与碳酸酯基和/或酰卤基等极性基团显示出一定程度分子间力的官能团，并且是具有至少 1 个除碳原子和氢原子以外的原子的官能团。具体地说，优选具有羟基、羧基、羧酸盐类、酯基、碳酸酯基、氨基、酰胺基、酰亚胺基、巯基、硫羧酸酯基（チオレート）、磺酸基、磺酸盐类、
20 环氧基等官能团。②耐热性优良的聚合物材料，在耐受氟树脂所必要的高成型温度、维持叠层体整体的耐热性，能获得兼有含氟聚合物优良特性和作为配伍材料聚合物特征的叠层体方面是优选的。③热塑性树脂在可同时进行与本发明的含氟粘合性材料的粘和成型的方面，即，在可多层熔融成型的方面是优选的，其中，结晶熔点 270℃以下、
25 进一步在 230℃以下的热塑性树脂，由于可适用于共挤出等多层成型，而且获得的叠层体显示出优良的粘合性，因此是优选的。

- 具体地说，优选聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺酰亚胺、PES、聚砜、PPO、聚醚酰亚胺、聚缩醛、聚乙烯醇、乙烯乙烯醇共聚物、环氧改性聚乙烯等乙烯聚合物等，其中，在熔融成型性优良、聚合物本
30 身的机械特性优良，进而可通过与氟树脂叠层化而赋予优良的耐药品性、耐溶剂性、溶剂不渗透性、耐候性、防污性、光学特性（低折射率性）等方面，优选为聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等。

其中, 优选聚酰胺, 作为聚酰胺的具体例, 可以举出 (1) 聚酰胺系树脂、(2) 聚酰胺系弹性体、(3) 聚酰胺系树脂合金等。

具体例如下。

(1) 采用以下方法合成的聚酰胺系树脂: 环状脂肪族内酰胺的开环聚合; 脂肪族和/或脂环族二胺与脂肪族和/或脂环族二元羧酸的缩合聚合; 氨基酸的缩合聚合; 以不饱和脂肪酸二聚获得的碳原子数 36 的二元羧酸为主要成分的所谓二聚酸与短链二元酸以及与二胺类的共聚等。

可以举出例如尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 6/66、尼龙 66/12、尼龙 46 以及间苯二甲胺/己二酸的聚合物、或者构成这些聚酰胺的单体类与二聚酸的共聚物、以及它们的混合物等。

聚酰胺树脂的平均分子量通常为 5,000~500,000。这些聚酰胺树脂中, 优选用于本发明叠层管的是聚酰胺 11、12、610、612。

(2) 将聚酰胺成分作为结晶性刚性链段、将聚醚或聚酯作为柔性链段而形成的 ABA 嵌段型聚醚酯酰胺、聚醚酰胺和聚酯酰胺的作为弹性体的聚酰胺弹性体。这些弹性体可采用例如将月桂内酰胺与二元羧酸和聚 1,4-丁二醇进行缩合反应来获得。

刚性链段部分聚酰胺重复单元的碳原子数、柔性链段部分重复单元的化学结构、以及刚性链段与柔性链段的比例、或者各嵌段的分子量, 可根据柔软性和弹性回复性来自由地设计。

(3) 聚酰胺系合金

(3.1) 聚酰胺/聚烯烃系合金

例如, DuPont 公司制的ザイテル ST、旭化成株式会社制的レオナ 4300、三菱化学株式会社制的ノバミッド ST220、株式会社ユニチカ制的ナイロン EX1020 等。

(3.2) 聚酰胺/聚丙烯系合金

例如, 昭和电工制的システム-S。

(3.3) 聚酰胺/ABS 系合金

例如, 东レ株式会社制的トヨラック SX。

(3.4) 聚酰胺/聚苯醚系合金

例如, 日本 GE 塑料制的ノリル GTX600、三菱化学株式会社制的

レマロイ B40 等。

(3.5) 聚酰胺/聚丙烯酸酯系合金

例如, 株式会社ユニチカ制的 X9。

另外, 由本发明的含氟粘合性材料 (A-2) 和有机材料 (B-1) 构成的叠层体 1, 可进一步在含氟粘合性材料 (A-2) 那一侧叠层上由不含有含羰基官能团的含氟聚合物构成的层 (D)。

该场合下, 作为这种 3 层叠层体的粘合层所使用的含氟粘合性材料, 在相互粘合性方面, 优选由那些组成与含氟聚合物相同、且具有含羰基官能团的含氟乙烯性聚合物构成。3 层叠层体的厚度可以为 25 ~ 10000 μm , 优选为 40 ~ 4000 μm 。由含氟粘合性材料构成的层 (A-2) 的厚度可以为 5 ~ 2000 μm , 优选为 10 ~ 1000 μm 。由不含有含羰基官能团的含氟聚合物构成的层 (D) 的厚度可以为 10 ~ 5000 μm , 优选为 15 ~ 3000 μm 。由有机材料构成的层 (B-1) 的厚度可以为 10 ~ 5000 μm , 优选为 15 ~ 3000 μm 。

即, 这种叠层体是由 (A-3) 由上述含氟粘合性材料所构成的层、(D-2) 由不含有含羰基官能团的含氟聚合物所构成的层、与 (B-2) 由上述有机材料所构成的层组成的叠层体, 其中, 层 (A-3) 位于层 (D-2) 和层 (B-2) 之间, 并形成粘合层, 该叠层体可更有效地向有机材料赋予含氟聚合物的优良特性。

由本发明的含氟粘合性材料 (A-3)、含氟聚合物 (D-2) 和有机材料 (B-2) 构成的叠层体中, 可在不破坏粘合性、含氟聚合物和有机材料的特性的范围内, 在各层中添加适当的增强剂、填充剂、稳定剂、紫外线吸收剂、颜料、以及其它适宜的添加剂。这些添加剂也可改善热稳定性、表面硬度、耐磨耗性、耐候性、带电性以及提高其它特性。

因此, 聚酰胺的高强度、高韧性、加工性等优良性能, 被广泛地用于软管、管子、管道等。另一方面, 一般情况下, 其耐油性也优良, 但耐醇类溶剂性能差, 特别是使用含低级醇的汽油时的耐油性 (耐乙醇汽油溶液性) 差, 从而引起膨润, 并根据不同场合引起强度降低等的材料劣化。

因此, 过去一直在寻求将聚酰胺与含氟聚合物叠层, 从而改善耐乙醇汽油溶液性, 以使用作燃料配管用管子, 并且进行了各种研究。例如, 为了采用共挤出法等来获得聚酰胺与 ETFE 的叠层管, 往往是将

聚酰胺和 ETFE 构成的组合物用作粘合层 (WO 95/11940 小册子、WO 96/29200 小册子), 但这些粘合层材料是由聚酰胺和 ETFE 构成的组合物, 其本身的耐热性、耐药品性、耐溶剂性等不足。另外, 聚酰胺与粘合层的粘合并不是以化学反应等进行粘合, 而仅仅是由于锚接效果造成的, 容易受粘合层组合物形态的作用, 存在着粘接力随着挤出成型条件、使用温度等的环境变化而发生很大变化的问题。

本发明的含氟粘合性材料也能与聚酰胺特别牢固地粘合, 可提供改善上述问题的叠层体。

因此, 由聚酰胺所形成的层与本发明含氟粘合性材料所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 可以有效地用作燃料配管用管、药液用管子或者软管。

作为含有聚酰胺层的多层管或软管的优选具体例, 可以举出:

i) 一种多层管或软管, 它是由 (A-4) 上述聚合物 (I) 构成的含氟粘合性材料所形成的层与 (B-3) 聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 其特征在于, 层 (A-4) 形成内层;

ii) 一种多层管或软管, 它是由 (A-4) 上述共聚物 (I) 构成的含氟粘合性材料所形成的层、(D-3) 乙烯/四氟乙烯系共聚物 (ETFE) 所形成的层、与 (B-3) 聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 其特征在于, 层 (D-3) 形成最内层;

iii) 一种多层管或软管, 它是由 (A-4) 上述共聚物 (II) 构成的含氟粘合性材料所形成的层、与 (B-3) 聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 其特征在于, 层 (A-4) 形成内层;

iv) 一种多层管或软管, 它是由 (A-4) 上述共聚物 (II) 构成的含氟粘合性材料所形成的层、(D-3) PVdF 或 VdF 系共聚物所形成的层、与 (B-3) 聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 其特征在于, 层 (D-3) 形成最内层;

v) 一种多层管或软管, 它是由 (B-3) 聚酰胺所形成的层、(A-4) 上述共聚物 (I) 或 (II) 构成的含氟粘合性材料所形成的层、与 (B-3) 聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管, 其特征在于, 层 (A-4) 位于 2 层 (B-3) 的中间层。

可以在不破坏本发明的目的的特性范围内, 在这些多层管或软管的各层中添加上述填充剂、增强剂、添加剂等。特别是用于燃料配管

材料和药液管时,优选在内层的含氟聚合物所形成的层((A-4)或(D-3))中添加赋予导电性的填充剂。

进一步地,作为含有聚酰胺层的多层管或软管的优选具体例,可以举出:

- 5 vi) 一种多层管或软管,它是由(A-4)上述共聚物(I)构成的含氟粘合性材料所形成的层、(D-3)乙烯/四氟乙烯系共聚物(ETFE)所形成的层、(E-3)添加了赋予导电性的填充剂的乙烯/四氟乙烯系共聚物(ETFE)所形成的层、与(B-3)聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管,其特征在于,层(E-3)形成最内层。
- 10 vii) 一种多层管或软管,它是由(A-4)上述共聚物(I)构成的含氟粘合性材料所形成的层、与(D-3)PVdF或VdF系共聚物所形成的层、与(E-3)添加了赋予导电性的填充剂的PVdF或VdF系共聚物所形成的层、与(B-3)聚酰胺所形成的层组成的叠层体成型为管状的多层管或软管,其特征在于,层(E-3)形成最内层。
- 15 具体例vi)和vii)中,各层的位置从最内层起按(E-3)/(D-3)/(A-4)/(B-3)的顺序排列。

这些具体例vi)和vii)中,对燃料和各种溶剂的耐受性效果可通过增加(D-3)层厚度来自由地调节,因此,可以将作为导电层的(E-3)层尽可能地减薄,从而可以将由于添加赋予导电性的填充剂造成的

20 (E-3)层的特别是低温耐冲击性降低的影响抑制在最小限度内。即,与具体例ii)和iv)中的在(D-3)层中添加赋予导电性的填充剂以使最内层成为导电层的情况相比,具体例vi)和vii)具有低温耐冲击性更优良的特征。

本发明的多层管和软管可采用各种后加工来形成所需的形状。例如可以

25 如可以增加接头等必要零件,或采用弯曲加工来形成L形、U形等形状,或形成波纹管的形状。

进一步地,本发明多层管和软管的外侧也可以设置具有保护多层管或软管作用的保护层(F)。当该层(F)由可熔融加工的材料构成时,可与多层管或软管同时进行共挤出成型或在多层管或软管的成型

30 工序以外的其它工序中进行成型和叠层。构成该层(F)的材料,只要具有保护多层管或软管的功能、例如具有绝缘性或冲击吸收性,就没有特别的限定。

进一步地, 作为使用本发明含氟粘合性材料的叠层体的优选具体例, 是由 (A-5) 上述含氟粘合性材料 (A) 所形成的层、与 (B-4) 乙烯聚合物所形成的层组成的叠层体。本发明中, “乙烯聚合物”是指含有作为主要构成单体乙烯的热塑性聚合物, 乙烯单元占聚合物的总单体的 20 摩尔 % 以上, 特别优选为 30 摩尔 % 以上, 例如 50 摩尔 % 以上。乙烯聚合物 (B-4) 更优选含有那些与上述的碳酸酯基或酰基具有反应性或亲合性的官能团, 具体地, 优选可以举出环氧改性聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯共聚物、乙烯/乙醇共聚物、乙烯/马来酸酐共聚物、乙烯/丙烯酸衍生物共聚物等。这些叠层体与上述同样, 可以成型为各种形状, 其中, 在形成油箱形状时, 可被用作例如近几年已达到树脂化的车用油箱, 不仅可以改善燃料渗透性, 而且可以赋予耐热性。

具体地, 优选可以举出:

i) 将由 (A-5) 由上述聚合物 (I) 或 (III) 构成的含氟粘合性材料与 (B-4) 乙烯聚合物组成的叠层体成型为油箱状, 其中, (A-5) 位于内层侧。

ii) 将由 (B-4) 乙烯聚合物、(A-5) 由上述聚合物 (I) 或 (II) 或 (III) 构成的含氟粘合性材料和 (B-4) 乙烯聚合物组成的叠层体成型为油箱状, 其中, (A-5) 位于 2 层 (B-4) 层之间。

进一步地, 将由本发明的含氟粘合性材料与乙烯聚合物组成的叠层体成型为瓶状时, 利用例如含氟聚合物的优良的耐药品性, 可以用作贮存和输送各种液化化合物 (药液) 时使用的药液瓶。特别是半导体制造工艺中所使用的药液, 由于必须抑制从容器中溶出的成分以便保持高纯度, 因此在该用途中是特别有用的。

具体地, 优选:

i) 将由 (A-5) 由上述聚合物 (I) 或 (III) 构成的含氟粘合性材料与 (B-4) 乙烯聚合物组成的叠层体成型为瓶状, 其中, (A-5) 位于内层侧, 特别优选由上述聚合物 (III) 构成的层位于内层。

本发明的叠层体 1 的制造方法, 可根据含氟粘合性材料的种类和形态、有机材料的种类和形状适宜地进行选择。

可以采用的方法有, 例如, 用含氟粘合性材料制成含氟粘合性薄膜, 并与有机材料的成型品重叠后, 通过如上所述的加热使其热活化来进行叠层的方法; 或者, 将含氟粘合性材料制成水性或有机溶剂分

散体、粉末等涂敷剂形态，并将其涂布到有机材料制成的成型品上，利用加热等使其热活化的方法；以及嵌件成型法；或者在将本发明的含氟粘合性材料与可熔融成型的热塑性聚合物进行叠层时，还可以采用共挤出法等。

- 5 可采用这些方法将本发明的叠层体成型为软管、管道、管子、片材、密封材料、垫圈、包装材料、薄膜、油箱、滚子、瓶子、容器等形状。

进一步地，本发明还涉及一种多层成型品的制造方法，其特征在于，将具有含羰基官能团的含氟粘合性材料（A）与有机材料（B）在
10 成型温度、即成型时的树脂温度分别超过各自的结晶熔点或玻璃化转变温度的温度下同时挤出而成型。即，采用同时熔融挤出法，可以将（A）与（B）的粘合和目的形状的造型同时且连续地完成，因此使生产性优良，且粘合性能良好，在这方面是优选的。

而且，本发明的制造方法中，在层间粘接性良好的方面，优选含
15 氟粘合性材料（A）和有机材料（B）皆选择结晶熔点或玻璃化转变温度在 270℃以下、进一步在 230℃以下的热塑性树脂。

进一步地，在（A）与（B）间的层间粘接性、成型品的外观良好的方面，优选将成型温度、即成型时的树脂温度控制在 350℃以下、进一步控制在 300℃以下。

20 当成型温度（树脂温度）是具有含羰基官能团的含氟粘合性材料（A）或有机材料（B）的结晶熔点或玻璃化转变温度以下时，含氟粘合性材料（A）或有机材料（B）任一个的流动性都变得不充分，往往不能达到（A）与（B）间的充分粘合，而且产生成型体表面粗糙等外观不良。

25 另外，如果成型温度过高，则（A）与（B）之间发生粘合不良和剥离，在成型体表面和（A）与（B）界面发生发泡和表面粗糙，以及发生着色等外观不良，因此是不优选的。

进一步地，本发明者们发现，将结晶熔点在 230℃以下的含氟粘合性材料（A）与热塑性树脂（B）在超过各自的结晶熔点、且在 300℃
30 以下的成型温度下，采用同时熔融挤出法进行成型，由此可以高生产率地制造（A）与（B）之间具有牢固的层间粘接性并且具有优良外观和品质的成型品。

本发明的第 2 叠层体（以下也称为“叠层体 2”）是由（A-5）由上述含氟粘合性材料（A）所形成的层与（C-1）由无机材料所形成的层组成的叠层体。

- 叠层体 2 的厚度可以为 15~10000 μm ，优选为 25~4000 μm 。含
5 氟粘合性材料所形成的层（A-5）的厚度可以为 1~2000 μm ，优选为 3~1000 μm 。无机材料所形成的层（C-1）的厚度可以为 0.1~9000 μm ，优选为 1~3000 μm 。

作为无机材料（C-1），具体地可以举出金属类材料和非金属类无机材料等。

- 10 金属类材料也包括金属和由 2 种以上金属构成的合金类、金属氧化物、金属氮氧化物、碳酸盐、硫酸盐等金属盐类。其中，在粘合性方面，更优选金属和金属氧化物、合金类。

- 本发明的叠层体中所使用的金属类材料（C-1）的种类，可以举出铝、铁、镍、钛、钼、镁、锰、铜、银、铅、锡、铬、铍、钨、钴等
15 金属和金属化合物以及由这些中的 2 种以上构成的合金类等，可根据目的和用途进行选择。

- 作为合金类的具体例，可以举出碳钢、Ni 钢、Cr 钢、Ni-Cr 钢、Cr-Mo 钢、不锈钢、硅钢、坡莫合金等合金钢、Al-Cl、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mg 等铝合金、黄铜、青铜、硅青铜、硅黄铜、
20 锌白铜、镍青铜等铜合金、镍锰（D 镍）、镍-铝（Z 镍）、镍-硅、蒙乃尔合金、康铜、因科镍合金、哈斯特洛伊合金等镍合金等。

- 另外，为了防止金属腐蚀等，在金属表面上进行电镀、热浸镀、扩散镀铬、扩散渗硅、渗铝处理、锌粉热镀、热喷镀等而被覆其它金属，或是采用磷酸盐处理使其形成磷酸盐覆膜，或是通过阳极氧化或
25 加热氧化使其形成金属氧化物，或是进行电化学防腐处理。

- 进而，为了进一步提高粘合性，也可以对金属表面施行用磷酸盐、硫酸、铬酸、草酸等的化学处理，或是施行喷砂处理、喷丸处理、喷粒处理、搪磨、纸擦伤（paperscratch）、钢丝擦伤（wirescratch）和发丝处理等表面粗糙化处理，为了赋予装饰性，可对金属表面进行着色、
30 印刷、蚀刻等。

另外，作为粘合性良好、且可通过叠层含氟聚合物而赋予优良功能的材料，优选铝系金属材料、铁系金属材料 and 铜系金属材料。

作为非金属系无机材料，可以举出结晶化玻璃、发泡玻璃、热射线反射玻璃、热射线吸收玻璃、多层玻璃等玻璃系材料、瓦、大型瓷板、陶瓷面板、砖等陶瓷工业类材料、花岗石、大理石等天然石料、高强度混凝土、玻璃纤维强化的混凝土（GRC）、碳纤维强化混凝土（CFRC）、轻量气泡发泡混凝土（ALC）、复合 ALC 等混凝土系材料、挤出成型水泥、复合成型水泥等水泥系材料、其它石棉岩板、空心钢板、单晶硅、多晶硅、非定晶硅、粘土类、珪系材料、碳系材料等。其中，在粘合性良好、且可通过叠层含氟聚合物而赋予优良功能的方面，优选玻璃系材料。

10 由本发明的含氟粘合性材料（A-5）和无机材料（C-1）组成的叠层体 2 中，优选的具体例如下。

i) 由（A-5）由上述共聚物（I）、（II）或（III）构成的含氟粘合性材料所形成的层与（C-1）由铝系金属材料所形成的层组成的叠层体。

该场合下，作为铝系金属材料，可以使用纯铝、铝的氧化物、Al-
15 Cu 系、Al-Si 系、Al-Mg 系和 Al-Cu-Ni-Mg 系、Al-Si-Cu-Ni-Mg 系合金、高强度铝合金、耐腐蚀铝合金等的铸造用或延展用铝合金。另外，还可以使用为了提高防腐、表面硬化和粘合性等而用苛性钠、草酸、硫酸、铬酸阳极氧化上述铝或铝合金的表面以使其形成氧化膜的铝系金属材料（钝化铝），和进行其它上述表面处理的铝系金属材料。

20 ii) 由（A-5）由上述共聚物（I）、（II）或（III）构成的含氟粘合性材料所形成的层与（C-1）由铁系金属材料所形成的层组成的叠层体。

该场合下，作为铁系金属材料，可以使用纯铁、氧化铁、碳钢、Ni 钢、Cr 钢、Ni-Cr 钢、Cr-Mo 钢、Ni-Cr-Mo 钢、不锈钢、硅钢、坡莫
25 合金、无磁钢、磁性钢、铸铁类等。

与上述同样，可以使用表面电镀其它金属的材料，例如热浸镀锌钢板、合金化热浸镀锌钢板、镀铝钢板、镀锌镍钢板、镀锌铝钢板等；采用浸渍法、热喷镀法被覆其它金属的材料；进行铬酸系或磷酸系化学处理或加热处理使其形成氧化膜的材料；施行电防腐处理的材料（例
30 如电镀钢板）等。

i)、ii) 可分别向铝系材料和铁系材料赋予耐腐蚀性、防锈性、耐药品性、耐候性、非粘着性和耐磨耗性，可用于建材、化学装置用材料、

食品加工用机械、炊事机械、住宅设备相关部件、家电制品相关部件、汽车相关部件、OA 相关部件等各种用途中，在这方面是优选的。

iii) 由 (A-5) 由上述共聚物 (III) 构成的含氟粘合性材料所形成的层与 (C-1) 由铜系金属材料所形成的层组成的叠层体。

- 5 该叠层体的吸水性低，可将氟树脂的优良电特性赋予铜系材料，可用于印刷电路基板、电气电子部件等与电气电子相关的用途中，是优选的对象。

iv) 由 (A-5) 由上述共聚物 (I)、(II) 或 (III) 构成的含氟粘合性材料所形成的层与 (C-1) 由玻璃系材料所形成的层组成的叠层体。

- 10 该叠层体具有透明性，进一步将疏水性、疏油性、抗反射性、低折射率性等赋予玻璃表面，可用于光学相关部件、液晶显示器相关部件、建材用玻璃、玻璃制炊事机械、车用玻璃等。另外，由于具有防止玻璃破损的作用，可用于照明相关机械、阻燃性的防火安全玻璃等，是优选的对象。

- 15 v) 由 (A-5) 由上述共聚物 (I)、(II) 或 (III) 构成的含氟粘合性材料所形成的层与 (C-1) 由单晶硅或多晶硅或非晶态硅等硅系材料所形成的层组成的叠层体。

该叠层体具有透明性，可以向表面赋予耐候性、防污性、破损防止性等，故可用于构成太阳能电池的材料，是优选的对象。

- 20 另外，由本发明的含氟粘合性材料 (A-5) 和无机材料 (C-1) 组成的叠层体 2，可进一步在粘合剂那一侧叠层不含含羰基官能团的含氟聚合物 (D-4)。

- 3 层叠层体的厚度可以为 $10 \sim 10000 \mu\text{m}$ ，优选为 $15 \sim 4000 \mu\text{m}$ 。含氟粘合性材料所形成的层 (A-5) 的厚度可以为 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ ，优选为 $3 \sim 25 \quad 1000 \mu\text{m}$ 。不含有含羰基官能团的含氟聚合物所形成的层 (D-4) 的厚度可以为 $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ ，优选为 $10 \sim 3000 \mu\text{m}$ 。无机材料所形成的层 (C-1) 的厚度可以为 $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}$ ，优选为 $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ 。

- 即，本发明的 1 个叠层体是由 (A-6) 由上述含氟粘合性材料所形成的层、(D-4) 由不含有含羰基官能团的含氟聚合物所形成的层与
30 (C-2) 由无机材料所形成的层组成的叠层体，而且是 (A-6) 层处于 (D-4) 层与 (C-2) 层之间，形成粘合层的叠层体，该叠层体可以更有效地向无机材料赋予含氟聚合物的优良特性。

该场合下,由3层构成的叠层体2的粘合层中所使用的含氟粘合性材料(A-6),在相互的粘合性方面,优选由那些组成与含氟聚合物(D-4)相同的具有含碳基官能团的含氟乙烯性聚合物构成。

- 5 本发明的与无机材料(C-2)的叠层体中,也可在不破坏粘合性和含氟聚合物其它特性的范围内,使含氟粘合性材料(A-6)或含氟聚合物层(D-4)中含有适当的增强剂、填充剂、稳定剂、紫外线吸收剂、颜料和其它适宜的添加剂。这种添加剂也可改善热稳定性、表面硬度、耐磨耗性、耐候性、带电性,并提高其它性质。

- 10 本发明的叠层体2的制造方法,可根据含氟粘合性材料的种类和形态、无机材料的种类和形状适宜地进行选择。

- 可以采用的方法有,例如,使用含氟粘合性材料制成含氟粘合性薄膜,并与无机材料重叠后,通过如上所述的加热使其热活化来进行叠层的方法;或者,将含氟粘合性材料制成水性或有机溶剂分散体、粉末等涂敷剂的形态,并将其涂布到无机材料上,利用加热等使其热
15 活化的方法;嵌件成型法等。

可采用这些方法将本发明的叠层体2成型为软管、管道、管子、片材、密封材料、垫圈、包装材料、薄膜、油箱、滚子、瓶子、容器等形状。

发明的优选方案

- 20 以下基于参考例和实施例说明本发明,但本发明不受它们的限定。以下的参考例和实施例中,进行如下测定。

(1) 碳酸酯基的个数

- 将获得的含氟聚合物的白色粉末或熔融挤出颗粒的切片在室温下压缩成型,制成0.05~0.2 mm厚的薄膜。采用红外吸收光谱分析测定
25 薄膜的碳酸酯基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)的属于羰基的 1809 cm^{-1} 峰的吸光度。用下式(1)计算出主链碳原子数每 10^6 个的碳酸酯基的个数(N)。

$$N = 500 \text{ AW} / \varepsilon \text{ df} \quad (1)$$

A: 来自碳酸酯基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)的 1809 cm^{-1} 峰的吸光度

ε : 来自碳酸酯基($-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$)的 1809 cm^{-1} 峰的摩尔吸光度

- 30 系数 $[\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 。使模型化合物的 ε 为170。

W: 由单体组成计算出的组成平均单体分子量

d: 薄膜的密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$

f: 薄膜的厚度[mm]

还有, 红外吸收光谱分析使用 Perkin-Elmer FTIR 光谱仪 1760X (Perkin Elmer 公司制), 扫描 40 次。获得的 IR 光谱用 Perkin-Elmer Spectrum for Windows Ver.1.4C 自动地判断基线, 测定 1809 cm^{-1} 峰的吸光度 A。另外, 薄膜的厚度用千分尺测定。

(2) 酰氟基的个数

与 (1) 同样地对获得的薄膜进行红外光谱分析, 测定酰氟基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{F}$) 的属于羰基的 1880 cm^{-1} 峰的吸光度。使来自酰氟基的上述峰的摩尔吸光度系数 [$\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] 由模型化合物使 ϵ 为 600, 除此以外, 用式 (1) 与上述 (1) 的方法同样地测定酰氟基的个数。

(3) 聚合物的组成

采用 ^{19}F -NMR 进行测定。

(4) 熔点 (T_m)

使用セイコ-型 DSC 装置, 记录以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温时的溶解峰, 将与最大峰值对应的温度作为熔点 (T_m)。

(5) MFR (熔体流动速率)

使用熔融指数仪 (东洋精机制作所 (株) 制), 测定在规定温度、5 kg 负荷下从直径 2 mm、长 8 mm 的喷嘴中单位时间 (10 分钟) 内流出的聚合物重量 (g)。

(6) 粘接剥离强度

从管子上切下 1 cm 宽的试验片, 用 Tensilon 万能试验机以 25 mm/min 的速度进行 180 度剥离试验, 求出伸长量-拉伸强度曲线中最大 5 点的平均值, 作为外层-中间层的层间的粘接剥离强度。

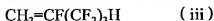
(7) 粘合剥离面的外观

目视观察外层-中间层之间剥离的多层管样品的外层那一侧的剥离面, 均匀剥离的 (即剥离表面光滑) 为 “O”。不均匀剥离的为 “ Δ ” 或 “x”。“ Δ ” 表示剥离表面有部分表面粗糙。“x” 表示几乎整个表面粗糙。剥离表面粗糙时, 一般得不到良好的粘接强度。这被认为是取决于成型时气体的产生等。

合成例 1 (具有碳酸酯基的含氟聚合物的合成)

向容积为 820 L 的搪瓷制高压釜中加入纯水 200 L, 用氮气充分置换体系后抽真空, 加入 1-氟-1,1-二氯乙烷 113 kg 和六氟丙烯 95 kg、

环己烷 85 g。接着，用氮气压入式 (iii)：



表示的全氟 (1,1,5-三氟-1-戊烯) 292 g，将釜内温度保持在 35℃，将搅拌速度保持在 200 rpm。

- 5 进一步压入四氟乙烯至 7.25 kg/cm²G，然后压入乙烯至 8 kg/cm²G。

接着，加入过氧化二碳酸二正丙酯的 50% 甲醇溶液 1.9 kg，开始聚合。随着聚合的进行，釜内压力降低，故追加压入四氟乙烯/乙烯/六氟丙烯的混合气（摩尔比 = 39.2:43.6:17.3），一边将聚合压力保持为 8 kg/cm²G，一边继续进行聚合，聚合过程中，用微型泵分 20 次加入式

- 10 (iii) 的化合物 1100 g，进行合计 32 小时的聚合。

聚合结束后，回收内容物，水洗并过滤后，在 80℃ 下减压干燥 8 小时，获得粉末状聚合物 95 kg。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 2（具有碳酸酯基的含氟聚合物的合成）

- 向 1000 L 的不锈钢制高压釜中加入纯水 400 L，用氮气充分置换
15 体系后抽真空，加入全氟环丁烷 262 kg。接着，用氮气压入式 (iii) 表示的全氟 (1,1,5-三氟-1-戊烯) 2.36 kg，将釜内温度保持在 20℃，将搅拌速度保持在 180 rpm。

进一步压入四氟乙烯至 8.57 kg/cm²G，然后压入乙烯至 9.13 kg/cm²G。然后，使釜内温度为 35℃，釜内压力为 12 kg/cm²G。

- 20 接着，加入过氧化二碳酸二正丙酯的 50% 甲醇溶液 2.3 kg，开始聚合。随着聚合的进行，釜内压力降低，故追加压入四氟乙烯/乙烯的混合气（摩尔比 = 66:34），一边将聚合压力保持为 12 kg/cm²G，一边继续进行聚合，聚合过程中，用微型泵连续供给式 (iii) 的化合物 2.4 kg，进行合计 15 小时的聚合。

- 25 聚合结束后，回收内容物，水洗并过滤后，在 80℃ 下减压干燥 8 小时，获得粉末状聚合物 33.9 kg。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 3（具有碳酸酯基和酰氟基的含氟聚合物的合成）

- 将合成例 1 中获得的聚合物粉末加料到单螺杆挤出机（田边塑料机械（株），VS50-24）（L/D = 24）（螺杆直径：50 mm），在料筒
30 温度 300 ~ 320℃、模头附近的树脂温度 320℃ 的条件下进行挤出，获得颗粒料。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 4（具有碳酸酯基和酰氟基的含氟聚合物的合成）

使料筒温度为 320~350℃、模头附近的树脂温度为 350℃, 除此之外, 与合成例 2 同样地进行操作, 用合成例 1 中获得的聚合物粉末制得颗粒料。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 5 (具有碳酸酯基和酰氧基的含氟聚合物的合成)

- 5 进行与合成例 4 完全相同的操作, 用合成例 2 中获得的聚合物粉末制得颗粒料。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 6 (不含有含羰基官能团的含氟聚合物的合成)

- 将与合成例 1 同样合成的聚合物粉末 95 kg、纯水 100 L 加入 500 L 不锈钢制高压釜中, 加入 28% 氨水 7 kg, 一边进行搅拌一边在 80℃ 下
10 加热 5 小时。取出内容物的粉末, 水洗并过滤后, 在 80℃ 下减压干燥 8 小时, 获得粉末状聚合物 93 kg。获得的聚合物的物性示于表 1 中。

合成例 7 (含有碳酸酯基的含氟聚合物的合成)

- 向内容积为 820 L 的搪瓷制高压釜中加入纯水 195.4 L, 用氮气充分置换体系后抽真空, 加入全氟环丁烷 445.4 kg 和全氟甲基乙烯基醚
15 83.0 kg、四氟乙烯 30.3 kg。将釜内温度保持在 35℃, 将搅拌速度保持在 150 rpm。然后, 用氮气压入过氧化二碳酸二正丙酯的 50% 甲醇溶液 1.0 kg, 开始聚合。

- 随着聚合的进行, 气体单体被消耗, 釜压减少, 故追加压入四氟乙烯/全氟甲基乙烯基醚 (摩尔比 = 85/15) 的混合气, 以使釜压保持在
20 7 kg/cm² (表压), 进行 34 小时的聚合。

聚合结束后, 回收生成物, 水洗, 在 70℃ 下减压干燥 10 小时, 获得粉末状聚合物 64 kg。

- 将该聚合物的粉末加料到单螺杆挤出机 (田边塑料机械 (株), VS50-24) (L/D = 24) (螺杆直径: 50 mm), 在料筒温度 230~240
25 ℃、模头附近的树脂温度 258℃ 的条件下进行挤出, 制成颗粒料。获得的颗粒料的物性示于表 1 中。

合成例 8 (含有碳酸酯基的含氟聚合物的合成)

- 向内容积为 820 L 的搪瓷制高压釜中加入纯水 273 L, 用氮气充分置换体系后抽真空, 加入六氟丙烯 164 kg 和四氟乙烯 1.5 kg。将釜内
30 温度保持在 65℃, 将搅拌速度保持在 200 rpm。然后, 用氮气压入过氧化二碳酸二正丙酯的 50% 甲醇溶液 8 kg, 开始聚合。

随着聚合的进行, 气体单体被消耗, 釜压减少, 故追加压入四氟

乙烯/六氟丙烯（摩尔比 = 86.5/13.5）的混合气，以使釜压保持在 4.5 kg/cm^2 （表压），进行 60 小时的聚合。另外，与过氧化二碳酸二正丙酯的失活相对应，每 30 小时压入过氧化二碳酸二正丙酯的 50% 甲醇溶液 4 kg。

- 5 聚合结束后，回收生成物，水洗，在 80°C 下减压干燥 8 小时，获得粉末状聚合物 15 kg。

将该聚合物粉末加料到单螺杆挤出机（田边塑料机械（株），VS50-24）（ $L/D = 24$ ）（螺杆直径：50 mm），在料筒温度 $230 \sim 240^\circ\text{C}$ 、模头附近的树脂温度 258°C 的条件下进行挤出，制成颗粒料。获得

- 10 的颗粒料的物性示于表 1 中。

表 1

	单体组成 (摩尔%) TFE/Eu/HFP/式(iii)化合物/式(i)化合物	相对于主链碳原子数 10^6 的个数		熔点 (°C)	MFR[g/10min] (测定温度)
		碳酸酯基	硫氧基		
合成例 1	38.9/45.9/14.8/0.4/0	411	未检出	171.8	7.1 (230°C)
合成例 2	63.5/33.4/0/3.1/0	556	未检出	209.7	18.4 (297°C)
合成例 3	38.9/45.9/14.8/0.4/0	128	10	171.8	7.1 (230°C)
合成例 4	38.9/45.9/14.8/0.4/0	57	30	171.8	7.1 (230°C)
合成例 5	63.5/33.4/0/3.1/0	68	38	209.7	18.4 (297°C)
合成例 6	38.9/45.9/14.8/0.4/0	未检出	未检出	171.8	7.1 (230°C)
合成例 7	85.3/0/0/0/14.7	143	未检出	209.5	12.5 (265°C)
合成例 8	86.5/0/13.5/0/0	135	未检出	204.8	19.5 (297°C)

式 (iii) 化合物: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 式 (i) 化合物: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$

TFE: 四氟乙烯

Et: 乙烯

HFP: 六氟丙烯

参考例 1 (具有碳酸酯基的含氟聚合物颗粒料的制作)

将合成例 1 中获得的聚合物粉末加料到单螺杆挤出机(田边塑料机械(株), VS50-24)(L/D=24)(螺杆直径: 50 mm), 在料筒温度 190~235℃、模头附近的树脂温度 235℃的条件下进行挤出, 制成颗粒料。获得的聚合物中, 碳酸酯基相对于主链碳原子数 1×10^6 个为 381 个, 未检测到酰氟基。

参考例 2 (具有碳酸酯基的含氟聚合物颗粒料的制作)

使料筒温度为 230~240℃、模头附近的树脂温度为 258℃, 除此之外, 与参考例 1 进行同样的操作, 用合成例 2 中获得的聚合物粉末制成颗粒料。获得的聚合物中, 碳酸酯基相对于主链碳原子数 1×10^6 个为 524 个, 未检测到酰氟基。

参考例 3 (不含含羰基官能团的含氟聚合物颗粒料的制作)

与参考例 1 进行同样的操作, 用合成例 6 中获得的聚合物粉末制成颗粒料。获得的颗粒料中, 未检测到碳酸酯基和酰氟基。

15 实施例 1 (多层管的制作)

使用聚酰胺 12 的颗粒料(宇部兴产株式会社制, 商品名: UBE3035MI1)与合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料, 外层配置聚酰胺 12, 中间粘合层配置合成例 3 中获得的含氟聚合物, 内层配置导电性 ETFE(ダイキン工业制, 商品名: EP610AS), 用配备多歧管式模头的 3 种 3 层同时挤出机按表 2 所示条件成型为外径约 8 mm、内径约 6 mm 的多层管(3 层)。测定所获多层管的粘接剥离强度和剥离后的粘合界面的外观。试验结果示于表 3 中。

实施例 2

使用合成例 4 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料, 成型为多层管, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

实施例 3

使用合成例 5 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料, 成型为多层管, 除此之外, 与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

实施例 4

使用合成例 7 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得

的含氟聚合物的颗粒料，成型为多层管，除此之外，与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

实施例 5

- 5 使用合成例 8 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，成型为多层管，除此之外，与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

比较例 1

- 10 使用参考例 1 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，成型为多层管，除此之外，与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

比较例 2

使用参考例 2 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，成型为多层管，除此之外，与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

- 15 比较例 3

使用参考例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料代替合成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，成型为多层管，除此之外，与实施例 1 同样地进行表 2 所示条件下的管的制作和试验。试验结果示于表 3 中。

表 2

表 2									
中间层树脂		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
中间层树脂		合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 7	合成例 8	参考例 1	参考例 2	参考例 3
外层树脂		聚酰胺 12							
内层树脂		导电性 ETFE							
中间层	料筒温度 (℃)	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270	230 ~ 270
	树脂温度 (℃)	258	258	258	258	258	258	258	258
内层	料筒温度 (℃)	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335	295 ~ 335
	树脂温度 (℃)	333	333	333	333	333	333	333	333
外层	料筒温度 (℃)	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245
	树脂温度 (℃)	245	245	245	245	245	245	245	245
模头温度 (℃)		280	280	280	280	280	280	280	280
管子牵引速度 (m/分)		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0

表 3

	实施例 1 合成例 3	实施例 2 合成例 4	实施例 3 合成例 5	实施例 4 合成例 7	实施例 5 合成例 8	比较例 1 参考例 1	比较例 2 参考例 2	比较例 3 参考例 3
	聚酰胺 12							
导电性 ETFE								
内层树脂								
管子	7.98	8.01	8.03	7.99	8.03	8.00	8.04	8.01
外径 (mm)	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16	0.14	0.15
中间层厚度 (mm)	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.08
外层厚度 (mm)	0.73	0.69	0.74	0.75	0.75	0.74	0.75	0.76
粘接强度 (N/cm)	15.6	32.7	31.8	30.8	26.5	13.0	11.6	0.0 [*]
粘剥离面的外观	○	○	○	○	○	[*] (由于部分剥离, 存在不均匀度)	[*] (由于部分剥离, 存在不均匀度)	[*] (不粘合)

*) 在以管子上切下剥离试验用样品时自然剥离

实施例 6

使用安装有进料管式涂覆悬吊型 T 形模头（唇隙 800 μm ）的 2 种 2 层挤出装置，作为（A）层供给成例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，作为（B）层供给尼龙 12（Daicel-Huels 公司制，商品名：DAIAMIMID L2101），挤出多层薄膜。然后，将其贴到温度控制在 20℃ 的流延辊上使其冷却，连续卷绕 100 μm 厚的多层薄膜。成型条件和所获薄膜的评价结果示于表 4 中。

而且，按照以下基准评价薄膜的外观。

○：完全看不到外观上的缺陷。

10 △：不足总面积 10% 的面积发生某些缺陷（流痕、起泡、白化、针眼等）。

×：总面积 10% 以上的面积发生某些缺陷（流痕、起泡、白化、针眼等）。

另外，按照以下基准评价薄膜的粘合性。即，用锋利的刀具从所 15 获薄膜的任意部分切下 5 cm × 4 cm 的小片 100 张，试着用手将两层剥离。

○：100 张全不能剥离。

△：1~5 张可剥离。

×：6 张以上可剥离。

20 实施例 7

作为（B）层使用乙烯丙烯共聚物（クラレ制，商品名：エパール FI01），除此之外，与实施例 6 同样地挤出多层薄膜，对获得的薄膜进行评价。成型条件和所获薄膜的评价结果示于表 4 中。

实施例 8

25 作为（B）层使用改性聚乙烯树脂（日本聚烯烃制，商品名：レクスパール ET182），除此之外，与实施例 6 同样地挤出多层薄膜，对获得的薄膜进行评价。成型条件和所获薄膜的评价结果示于表 4 中。

比较例 4

30 作为（A）层使用参考例 3 中获得的含氟聚合物的颗粒料，除此之外，与实施例 7 同样地挤出多层薄膜，对获得的薄膜进行评价。成型条件和所获薄膜的评价结果示于表 4 中。

表 4

		实施例			比较例
		6	7	8	4
料筒温度	A 层	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245	210 ~ 245
	B 层	160 ~ 245	170 ~ 225	150 ~ 200	170 ~ 225
模头温度 (°C)		235	230	225	230
各层厚度 (μm)	A 层	60	62	60	60
	B 层	40	38	41	38
薄膜的外观		○	○	○	×
薄膜的粘合性		○	○	○	×

发明的效果

- 本发明的含氟粘合性材料可通过加热熔融粘合与基材例如聚酰胺
- 5 牢固地粘合。而且,可以将含氟聚合物所具有的优良的耐药品性、耐候性、防污性等特性赋予叠层体表面,因此,可以廉价地获得功能良好的叠层体和各种成型品。